



Applicant's Docket No. U 014695-3

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Tsuyoshi SANO, et al.

Group No.: 1755

Serial No.: 10/603,074

Filed: June 24, 2003

Examiner: -

For: INK SET COMPRISING BLACK INK COMPOSITIONS, AND RECORDING METHOD,
RECORDED MATTER AND INK-JET RECORDING APPARATUS USING THE SAME

Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

Country: JAPAN

Application
Number: 2002-188600

Filing Date: JUNE 27, 2002

WARNING: "When a document that is required by statute to be certified must be filed, a copy, including a photocopy or facsimile transmission of the certification is not acceptable." 37 C.F.R. 1.4(f) (emphasis added).

CERTIFICATE OF MAILING (37 C.F.R. 1.8a)

I hereby certify that this correspondence is, on the date shown below, being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P. O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

Date: SEPTEMBER 25, 2003

Signature

CLIFFORD J. MASS

(Type or print name of person certifying)

(Transmittal of Certified Copy—page 1 of 2) 5-4

Reg. No. 30086

Tel. No.: (212) 708-1890

Customer No.: 00140



SIGNATURE OF PRACTITIONER

CLIFFORD J. MASS

(type or print name of practitioner)

P.O. Address

c/o Ladas & Parry
26 West 61st Street
New York, N.Y. 10023

NOTE: *"The claim to priority need be in no special form and may be made by the attorney or agent, if the foreign application is referred to in the oath or declaration, as required by § 1.63." 37 C.F.R. 1.55(a).*

SN 10/603,078
G.N. 1755-

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 6 月 2 7 日
Date of Application:

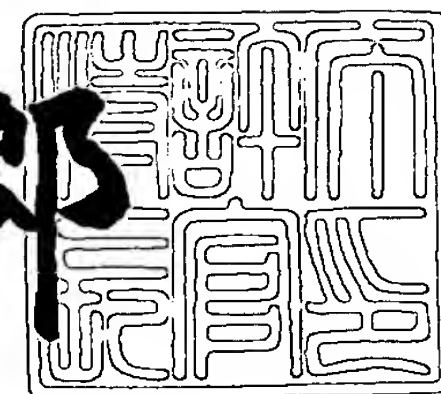
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 1 8 8 6 0 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 1 8 8 6 0 0]

出 願 人 セイコーエプソン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 4 8 9 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 J0090448

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内

 【氏名】 佐野 強

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内

 【氏名】 周 世辛

【特許出願人】

 【識別番号】 000002369

 【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095728

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 上柳 雅誉

 【連絡先】 0 2 6 6 - 5 2 - 3 1 3 9

【選任した代理人】

 【識別番号】 100107076

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 藤綱 英吉

【選任した代理人】

 【識別番号】 100107261

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 須澤 修

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013044

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109826

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ブラックインク組成物を含むインクセット、並びにそれを用いる記録方法、記録物、及びインクジェット記録装置

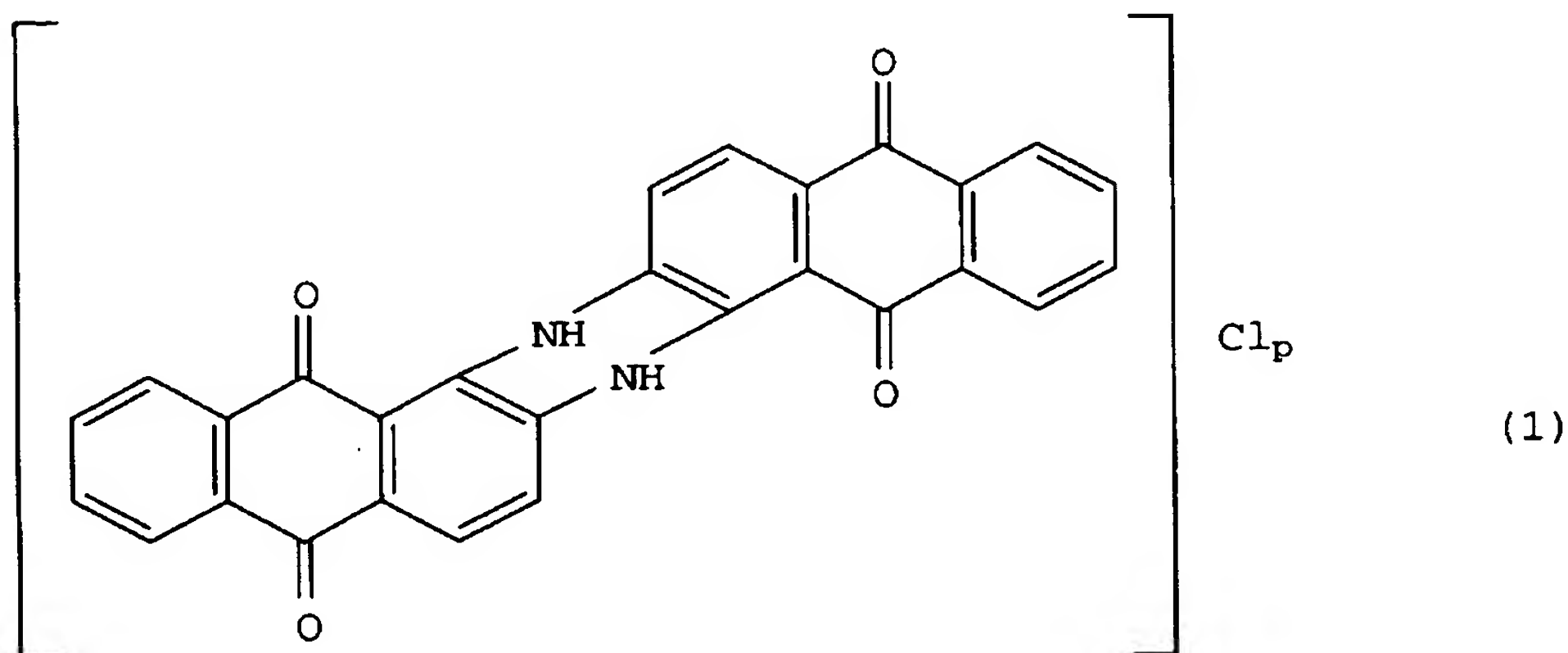
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 2 種のブラックインク組成物を含むインクセットであって、前記のインクセットに含まれる各ブラックインク組成物のカーボンブラック濃度が異なり、前記のインクセットに含まれる各ブラックインク組成物が、カーボンブラックと着色剤とを含有し、更に、前記のインクセットに含まれる少なくとも 2 種のブラックインク組成物の着色剤が異なることを特徴とする、インクセット。

【請求項 2】 インクセットが 2 種のブラックインク組成物を含み、カーボンブラック濃度が低く、薄いブラックインク組成物におけるカーボンブラック含有量が、前記薄いブラックインク組成物の全重量に対して、0.01～1 重量%であり、カーボンブラック濃度が高く、濃いブラックインク組成物におけるカーボンブラック含有量が、前記濃いブラックインク組成物の全重量に対して、1～10 重量%である、請求項 1 に記載のインクセット。

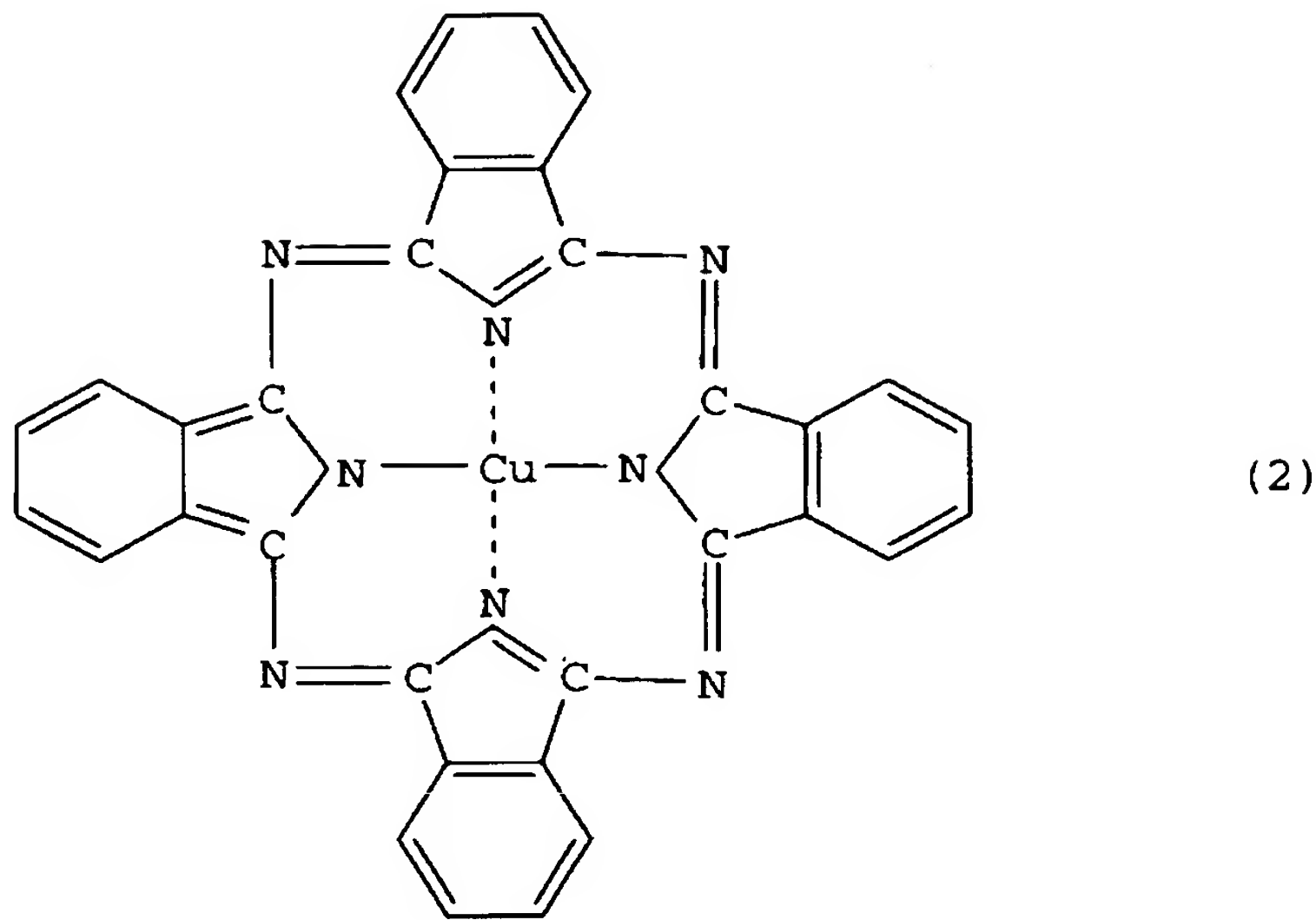
【請求項 3】 薄いブラックインク組成物が、一般式（1）：

【化 1】



（式中、 p は 0～3 の整数である）で表される顔料を含有し、濃いブラックインク組成物が、一般式（2）：

【化 2】



で表される顔料を含有する、請求項 2 に記載のインクセット。

【請求項 4】 薄いブラックインク組成物が、前記一般式 (1) で表される顔料を、前記薄いブラックインク組成物の全重量に対して、0.01～0.5重量%の量で含有し、濃いブラックインク組成物が、前記一般式 (2) で表される顔料を、前記濃いブラックインク組成物の全重量に対して、0.1～5重量%の量で含有する、請求項 3 に記載のインクセット。

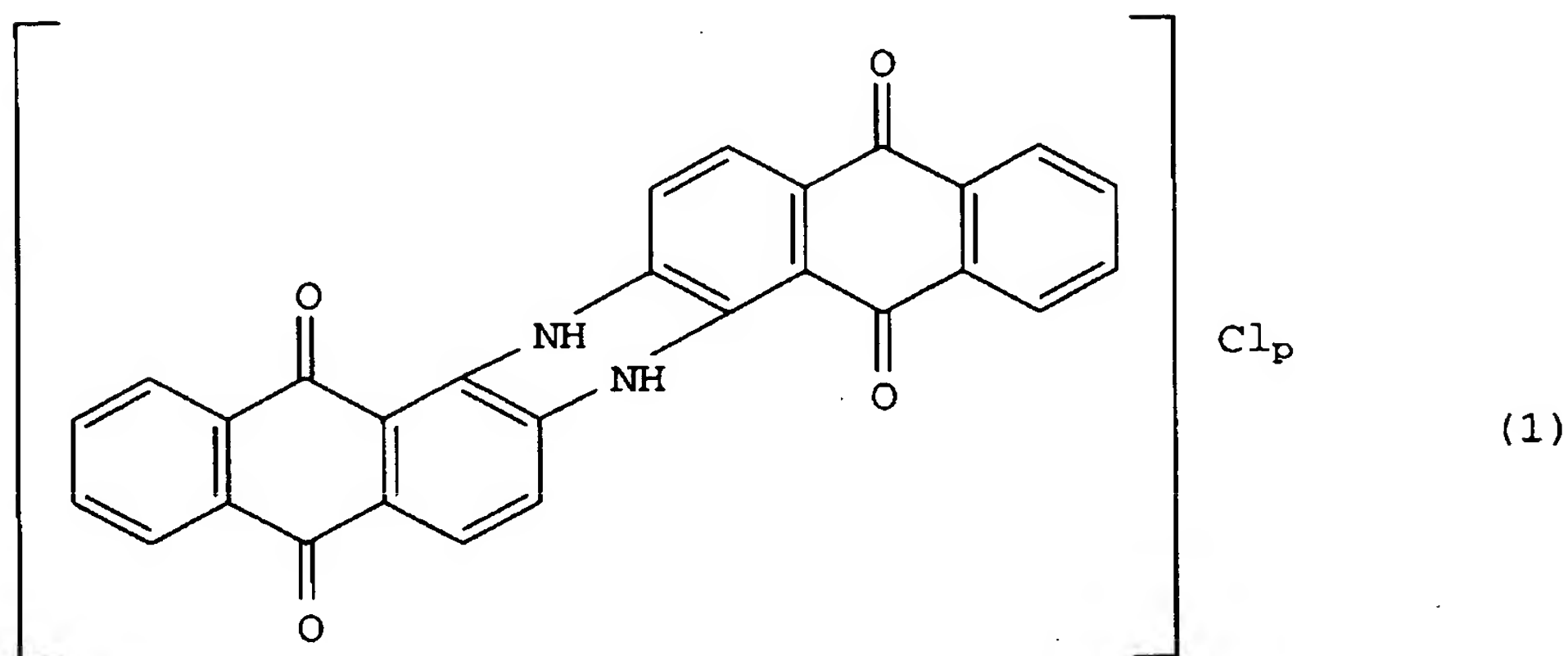
【請求項 5】 インクセットが少なくとも 3 種のブラックインク組成物を含み、カーボンブラック濃度が最も低く、薄いブラックインク組成物におけるカーボンブラック含有量が、前記薄いブラックインク組成物の全重量に対して、0.01～0.4重量%であり、カーボンブラック濃度が中間の中間階調用ブラックインク組成物におけるカーボンブラック含有量が、前記中間階調用ブラックインク組成物の全重量に対して、0.4～1.5重量%であり、カーボンブラック濃度が最も高く、濃いブラックインク組成物におけるカーボンブラック含有量が、前記濃いブラックインク組成物の全重量に対して、1.5～10重量%である、請求項 1 に記載のインクセット。

【請求項 6】 中間階調用ブラックインク組成物が、カーボンブラック含有量 0.4～1重量%のブラックインク組成物及び／又はカーボンブラック含有量

1～1.5重量%のブラックインク組成物である、請求項5に記載のインクセット。

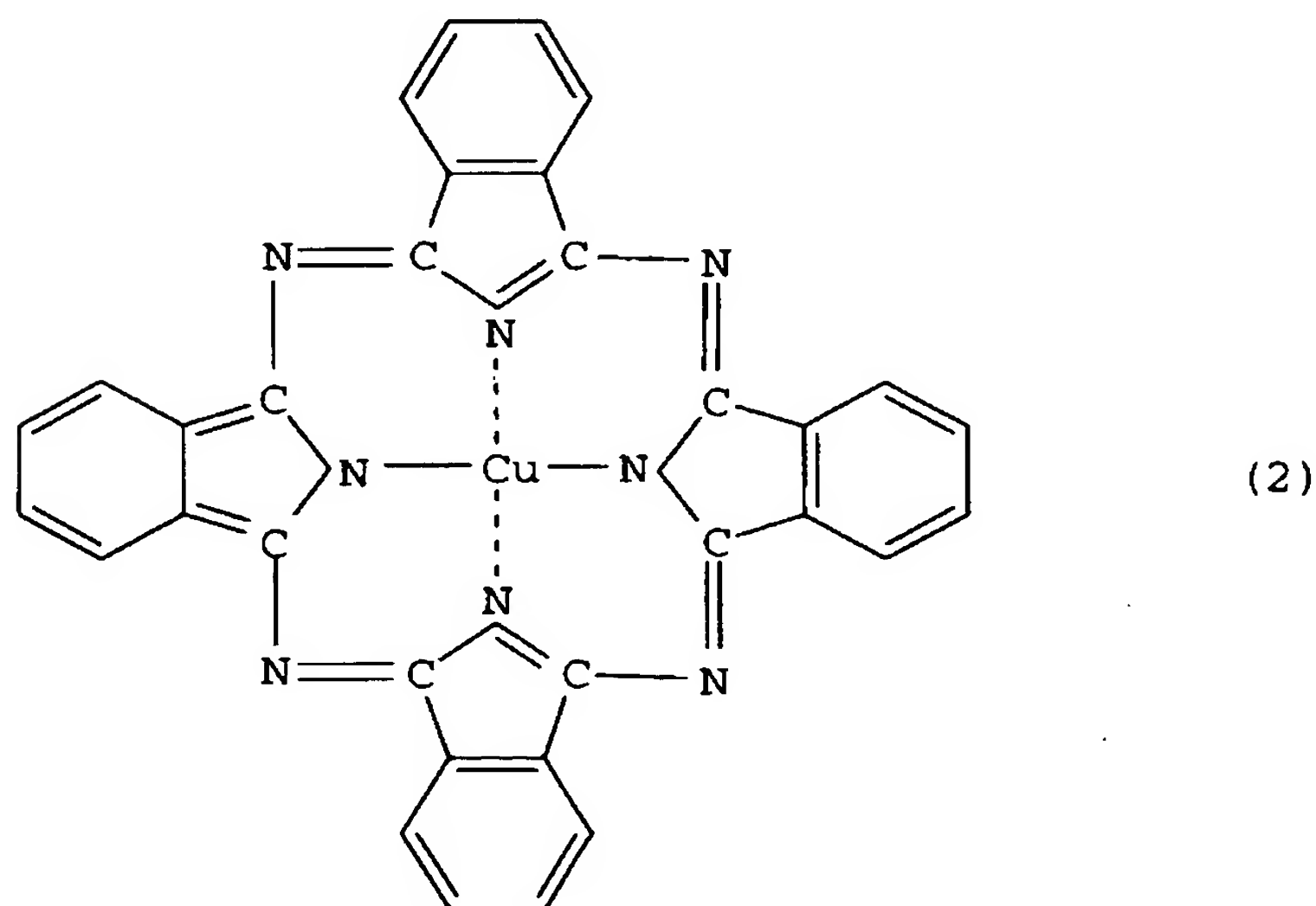
【請求項7】 薄いブラックインク組成物が、一般式(1)：

【化3】



(式中、pは0～3の整数である)で表される顔料を含有し、濃いブラックインク組成物が、一般式(2)：

【化4】



で表される顔料を含有する、請求項5又は6に記載のインクセット。

【請求項8】 薄いブラックインク組成物が、前記一般式(1)で表される顔料を、前記薄いブラックインク組成物の全重量に対して、0.01～0.3重

量%の量で含有し、濃いブラックインク組成物が、前記一般式（2）で表される顔料を、前記濃いブラックインク組成物の全重量に対して、0.1～5重量%で含有する、請求項7に記載のインクセット。

【請求項9】 カーボンブラック含有量0.4～1重量%の中間階調用ブラックインク組成物が、前記一般式（1）で表される顔料を含有する、請求項5～8のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項10】 カーボンブラック含有量0.4～1重量%の中間階調用ブラックインク組成物が、前記一般式（1）で表される顔料を、前記中間階調用ブラックインク組成物の全重量に対して、0.01～0.3重量%の量で含有する、請求項9に記載のインクセット。

【請求項11】 カーボンブラック含有量1～1.5重量%の中間階調用ブラックインク組成物が、前記一般式（1）で表される顔料及び／又は前記一般式（2）で表される顔料を含有する、請求項5～8のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項12】 カーボンブラック含有量1～1.5重量%の中間階調用ブラックインク組成物が、前記一般式（1）で表される顔料を、前記中間階調用ブラックインク組成物の全重量に対して、0.01～0.3重量%の量で含有し、前記一般式（2）で表される顔料を、前記中間階調用ブラックインク組成物の全重量に対して、0.1～5重量%の量で含有する、請求項11に記載のインクセット。

【請求項13】 水系である請求項1～12のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項14】 少なくとも1種のブラックインク組成物が、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤からなる群から選んだ界面活性剤少なくとも1種を含有する請求項1～13のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項15】 前記のノニオン性界面活性剤がアセチレングリコール系界面活性剤である請求項14に記載のインクセット。

【請求項16】 少なくとも1種のブラックインク組成物が、水溶性有機溶

媒を更に含有する請求項 1～15 のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項 17】 インクジェット記録用である請求項 1～16 のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項 18】 インク組成物の液滴を吐出して、前記液滴を記録媒体に付着させて印刷を行う記録方法であって、請求項 1～17 のいずれか一項に記載のインクセットを用いることを特徴とする記録方法。

【請求項 19】 請求項 18 に記載の記録方法によって印刷されたことを特徴とする記録物。

【請求項 20】 電気信号に基づいて振動可能な電歪素子が搭載されるとともに、前記電歪素子の振動によって、請求項 1～17 のいずれか一項に記載のインクセットを吐出することができるように構成されたことを特徴とするインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カーボンブラック濃度が異なるブラックインク組成物 2 種以上を含有するインクセット、並びにそのインクセットを用いる記録方法、記録物、及びインクジェット記録装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方法等によって画像を形成する場合に、高品質の画像を得る目的で、ライトブラックインクを含むインクセットを用いることがある。例えば、ブラックインク、シアンインク、マゼンタインク及びイエローインクからなる 4 色インクセット（あるいは、それらにライトシアンインク及びライトマゼンタインクを追加した 6 色インクセット）に、更にライトブラックインクを加えて 5 色インクセット（あるいは、7 色インクセット）とすることがある。ライトブラックインクとは、ブラックインクよりもそのカーボンブラック濃度を低くしたものであり、シャドー部等の暗色に対する色再現性やグレーの階調性を向上させる目的で使用する。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、ライトブラックインク（すなわち、薄いブラックインク）は、カーボンブラック含有量が低いので、得られる色相が、本来必要とする無彩色ではなく、色味を帯びてしまう。すなわち、C I E（国際照明委員会）で規定されている色差表示法の $L^* a^* b^*$ 空間で、 $(a^*, b^*) = (0, 0)$ から逸脱し、具体的には黄色味を帯びてしまう。カーボンブラックのこうした帯黄色性を修正するには、イエローの補色となる着色剤（例えば、顔料）を使用する必要がある。

例えば、米国特許第 5, 8 0 3, 9 5 8 号明細書には、カーボンブラックに加えてシアン顔料とマゼンタ顔料とを含むブラック顔料インク組成物が記載されている。すなわち、シアン顔料とマゼンタ顔料との混色によりブルー顔料を添加した場合と同様の効果が得られ、このブラック顔料インク組成物をライトブラックインク組成物として用いると、前記の帯黄色性が改善されるものとされている。

【 0 0 0 4 】

一方、カーボンブラック含有量が高いブラックインク（すなわち、濃いブラックインク）でも、得られる色相が、本来必要とする無彩色ではなく、赤味を帯びてしまうことが知られている。このような帯赤色性を修正する手段としては、例えば、特開昭 6 4 - 1 8 0 号公報に、銅フタロシアニン顔料を添加する方法が記載されている。

しかしながら、前記のような帯黄色性及び帯赤色性とカーボンブラック含有量との関連についての詳細な報告は現在まで知られておらず、薄いブラックインクにおける帯黄色性と、濃いブラックインクにおける帯赤色性とを同時に修正する手法は、従来技術では提案もされていない。

【 0 0 0 5 】

また、カーボンブラック濃度が異なる 2 種以上のブラックインクを用いるインクジェット記録方法も知られており、高濃度ブラックインクと低濃度ブラックインクとに別種の染料又は顔料を添加することも知られている（特開平 1 1 - 4 8 5 0 2 号公報）。しかしながら、それらの各ブラックインクに添加する染料又は顔料は、黒色染料を単独若しくは混合物で用いるか、イエロー、マゼンタ、及び

シアンを混合して用いることが記載されているのみであり、前記のような帯黄色性及び帯赤色性を同時に修正する手段については、それを示唆する記載もない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、濃いブラックインクと薄いブラックインクとを併用するインクセットにおいて、それらの帯赤色性及び帯黄色性を同時に適切に修正する手段を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

従って、本発明は、少なくとも2種のブラックインク組成物を含むインクセットであって、前記のインクセットに含まれる各ブラックインク組成物のカーボンブラック濃度が異なり、前記のインクセットに含まれる各ブラックインク組成物が、カーボンブラックと着色剤とを含有し、更に、前記のインクセットに含まれる少なくとも2種のブラックインク組成物の着色剤が異なることを特徴とする、インクセットに関する。

【0008】

【発明の実施の形態】

最初に、本発明の原理を説明する。

後述する比較例で具体的に示すように、本発明者等は、最初に、インクジェット記録用インクセットにおいて、一般的に濃いブラックインクとして用いられているブラックインクと同程度の高含有量でカーボンブラックを含む濃いブラックインクを調製し、グレースケール（白色から灰色を経由して黒色に至る18段階の階調パターン）を作成し、各階調を測色し、CIEで規定されている色差表示法の $L^*a^*b^*$ 表色系の a^* 、 b^* 座標にプロットしてみたところ、図1の曲線dで模式的に示すグレースケール軌跡を描いた。

【0009】

図1に示す a^* 、 b^* 座標において、 a^* 軸と b^* 軸との交点、すなわち原点（ $a^*=0$ 及び $b^*=0$ ）は無彩色であり、その原点から、例えば b^* 軸の+（プラス）方向（図1のY方向）に離れば、その離れる程度に従って、イエロー

味が強くなり、逆の－（マイナス）方向（図1のB方向）に離れば、その離れる程度に従って、ブルー味が強くなる。また、前記原点から図1の破線Cの方向に離れるのに従って、シアン味が強くなり、同様に、前記原点から図1の破線Mの方向に離れるのに従って、マゼンタ味が強くなる。更に、図1の破線G及び破線Rは、それぞれ、グリーン及びレッドの方向を示している。

【0010】

すなわち、図1の曲線dのグレースケール軌跡は、無彩色である白色（ $a^* = 0$ 及び $b^* = 0$ ）から、灰色が濃くなるのに従って矢印Dの方向に彩色化された軌跡を描き、最終的には無彩色である黒色（ $a^* = 0$ 及び $b^* = 0$ ）付近に戻った（実際に測定したデータでは、理想の黒色を示す原点に厳密には戻らないが、図1では、原点に戻るものとして模式的に示している）。

【0011】

続いて、本発明者等は、インクジェット記録用インクセットにおいて、一般的に薄いブラックインクとして用いられているブラックインクと同程度の低含有量でカーボンブラックを含む薄いブラックインクを調製して、前記と同様のグレースケール（18段階の階調パターン）を作成し、各階調を測色し、 $L^* a^* b^*$ 表色系の a^* 、 b^* 座標にプロットしてみることにした。

【0012】

図2に模式的に示すように、薄いブラックインク〔図2（1）〕又は濃いブラックインク〔図2（2）〕で、特定の灰色を表現する場合には、その特定の灰色を表現するのに必要な量のカーボンブラックが、記録媒体表面1の単位面積あたりに付着するように、インク液滴を吐出させる。例えば、図2（1）に示すように、薄いブラックインクを用いる場合には、各インク液滴中のカーボンブラック2eの含有量が少ないので、高デューティーで印刷する必要がある。一方、図2（2）に示すように、濃いブラックインクを用いて、同じ灰色を表現する場合には、各インク液滴中のカーボンブラック2dの含有量が多いので、低デューティーで印刷する必要がある。

【0013】

これらのいずれの場合も、単位面積あたりに担持されるカーボンブラック量は

同じ量になるので、前記の薄いブラックインクから作成したグレースケールは、図 1 の曲線 d のグレースケール軌跡と重なり、図 3 の太線 e' で示す軌跡を描くはずである。すなわち、0 % デューティーの地点の白色 ($a^* = 0$ 及び $b^* = 0$) から 1 0 0 % デューティーの地点 (太線 e' の先端 x) に至るまで、矢印 E' の方向で太線 e' のグレースケール軌跡を描くはずである。

【0 0 1 4】

しかしながら、驚くべきことに、実際のグレースケール軌跡は図 1 の曲線 e となり、予想されるグレースケール軌跡 (図 3 の太線 e') よりも、イエロー側に大幅にシフトした。すなわち、0 % デューティーの地点の白色 ($a^* = 0$ 及び $b^* = 0$) から矢印 E の方向に沿って 1 0 0 % デューティーの地点 (細線 e の先端 y) に至る軌跡を描くことが分かった。

【0 0 1 5】

以上の結果をまとめると、濃いブラックインクでグレースケールを作成した場合、図 1 の曲線 d に示すとおり、淡灰色 (記録媒体上の単位面積あたりに吐出するインクの液滴数が比較的少なく、単位面積あたりのカーボンブラック量が少ない場合；低デューティーの場合) ではイエローとレッドとの間の色相を帯び、濃灰色 (記録媒体上の単位面積あたりに吐出するインクの液滴数が比較的多く、単位面積あたりのカーボンブラック量が多い場合；高デューティーの場合) ではレッドの色相を帯びる傾向がある。一方、薄いブラックインクでグレースケールを作成した場合は、図 1 の曲線 e に示すとおり、予想されるグレースケール軌跡 (図 3 の太線 e') よりも、イエロー側にシフトする傾向がある。また、濃いブラックインクでは特に中間階調において無彩色からの乖離が目立ち、薄いブラックインクでは中間階調から濃階調において無彩色からの乖離が目立つ。

【0 0 1 6】

ブラックインクに含まれるカーボンブラック含有量の差異とデューティーの差異に依存して、こうした現象が起きる理由は、本発明者等にも不明であるが、こうした現象自体を報告した例も、従来は全く存在しない。従って、濃いブラックインクと薄いブラックインクとを併用するインクセットにおいて、それらの帯赤色性及び帯黄色性を適切に修正する技術も、従来は全く知られていない。

本発明は、本発明者等が見出した前記の現象を利用して、濃いブラックインクと薄いブラックインクとを併用するインクセットにおいて、それらの帯赤色性及び帯黄色性を同時に適切に修正する手段を提供するものである。

【 0 0 1 7 】

すなわち、本発明のインクセットに含まれる複数のブラックインク組成物においては、各ブラックインク組成物が、それらのカーボンブラック含有量の差異に応じて異なるグレースケール軌跡を描くので、各グレースケール軌跡の補色となる着色剤を選択して添加する。例えば、図 1 において軌跡 d を描く濃いブラックインク組成物に対しては、その補色となる着色剤（図 1 の領域 c D の着色剤）を選択して添加し、軌跡 e を描く薄いブラックインク組成物に対しては、その補色となる着色剤（図 1 の領域 c E の着色剤）を選択して添加する。

【 0 0 1 8 】

次に、本発明のインクセットに含まれるブラックインク組成物のカーボンブラック含有量について説明する。

一般に、インクセットが、カーボンブラック濃度の異なる 2 種以上のブラックインク組成物を含む場合に、それらの各ブラックインク組成物におけるカーボンブラック濃度の範囲に特別な制限や規定はない。例えば、インクジェット記録用インクセットにおいても、カーボンブラック濃度が或る特定濃度以上である場合を濃いブラックインク組成物と称するとか、カーボンブラック濃度が或る特定濃度以下である場合を薄いブラックインク組成物と称するとするような規定は、全く存在しない。

【 0 0 1 9 】

従って、例えば、インクジェット記録用インクセットが、薄いブラックインク組成物と濃いブラックインク組成物との 2 種を含む場合には、前者の薄いカーボンブラック濃度よりも後者の濃いカーボンブラック濃度が単に高くなるのみである。また、或る 2 種類のインクジェット記録用インクセットを比較した場合に、一方のインクセットにおける濃いブラックインク組成物中のカーボンブラック濃度が、もう一方のインクセットにおける薄いブラックインク組成物中のカーボンブラック濃度よりも低くなる場合もあり得る。更に、インクジェット記録用イン

クセットが、3種以上のブラックインク組成物を含む場合も同様であり、例えば、一方のインクセットにおける中間階調用ブラックインク組成物中のカーボンブラック濃度が、もう一方のインクセットにおける薄いブラックインク組成物中のカーボンブラック濃度よりも低くなる場合も、当然あり得る。

【0020】

従って、本発明のインクセット（例えば、インクジェット記録用インクセット）に用いる2種以上の各ブラックインク組成物においても、それらのカーボンブラック濃度範囲は、それぞれ特に限定されるものではない。例えば、本発明のインクセットが、2種のブラックインク組成物を含む場合、基準となる或る特定のカーボンブラック濃度値によって、薄いブラックインク組成物と濃いブラックインク組成物とを分類するのではなく、単に両者のカーボンブラック濃度を比較して、その一方が薄いブラックインク組成物であり、もう一方が濃いブラックインク組成物となるだけである。同様に、本発明のインクセット（例えば、インクジェット記録用インクセット）が3種のブラックインク組成物を含む場合にも、基準となる或る特定のカーボンブラック濃度値によって、薄いブラックインク組成物と、中間階調用ブラックインク組成物と、濃いブラックインク組成物とを分類するのではなく、単純に、3者のカーボンブラック濃度を比較して、薄いブラックインク組成物、中間階調用ブラックインク組成物、及び濃いブラックインク組成物とするだけである。従って、本発明に属する2種類のインクセット（例えば、インクジェット記録用インクセット）を比較した場合、一方のインクセットにおける濃いブラックインク組成物中のカーボンブラック濃度が、もう一方のインクセットにおける薄いブラックインク組成物中のカーボンブラック濃度よりも低くなる場合もあり得る。

【0021】

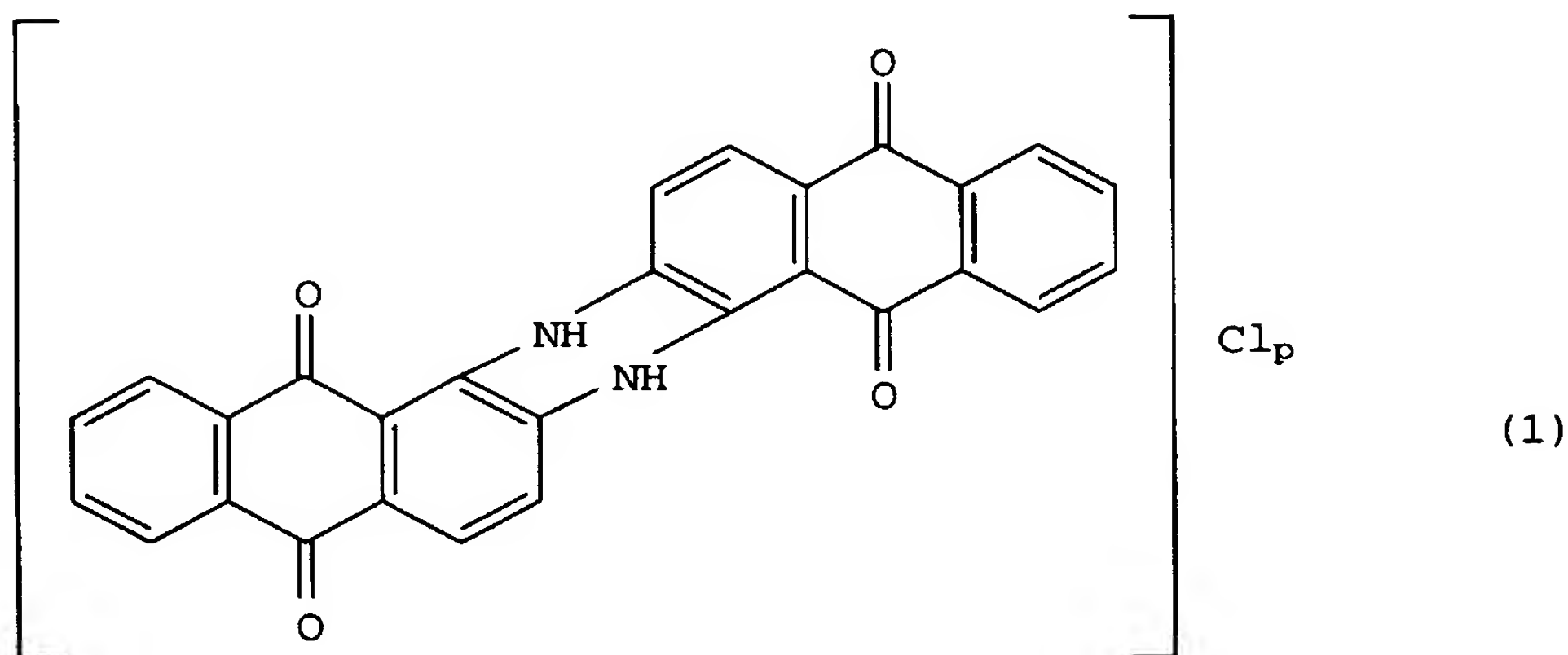
本発明のインクセットにおいて、或る特定量のカーボンブラックを含有するブラックインク組成物に対して適切な補色用着色剤は、例えば、以下の手順によって選択することができる。すなわち、前記のように、カーボンブラックのみを含有するブラックインク組成物に関するグレースケールを作成して、各階調を測色し、CIEで規定されている色差表示法の $L^*a^*b^*$ 表色系の a^* 、 b^* 座標

にプロットして、グレースケール軌跡を a^* , b^* 座標の第 1 象限に描き、そのグレースケール軌跡の原点 ($a^* = 0$ 及び $b^* = 0$) に対して点対称となる仮想軌跡を前記 a^* , b^* 座標の第 3 象限に描き、この仮想軌跡の色相と重なる色相を有する着色剤を求め、その着色剤 (すなわち、補色用着色剤) を選択する。

【0022】

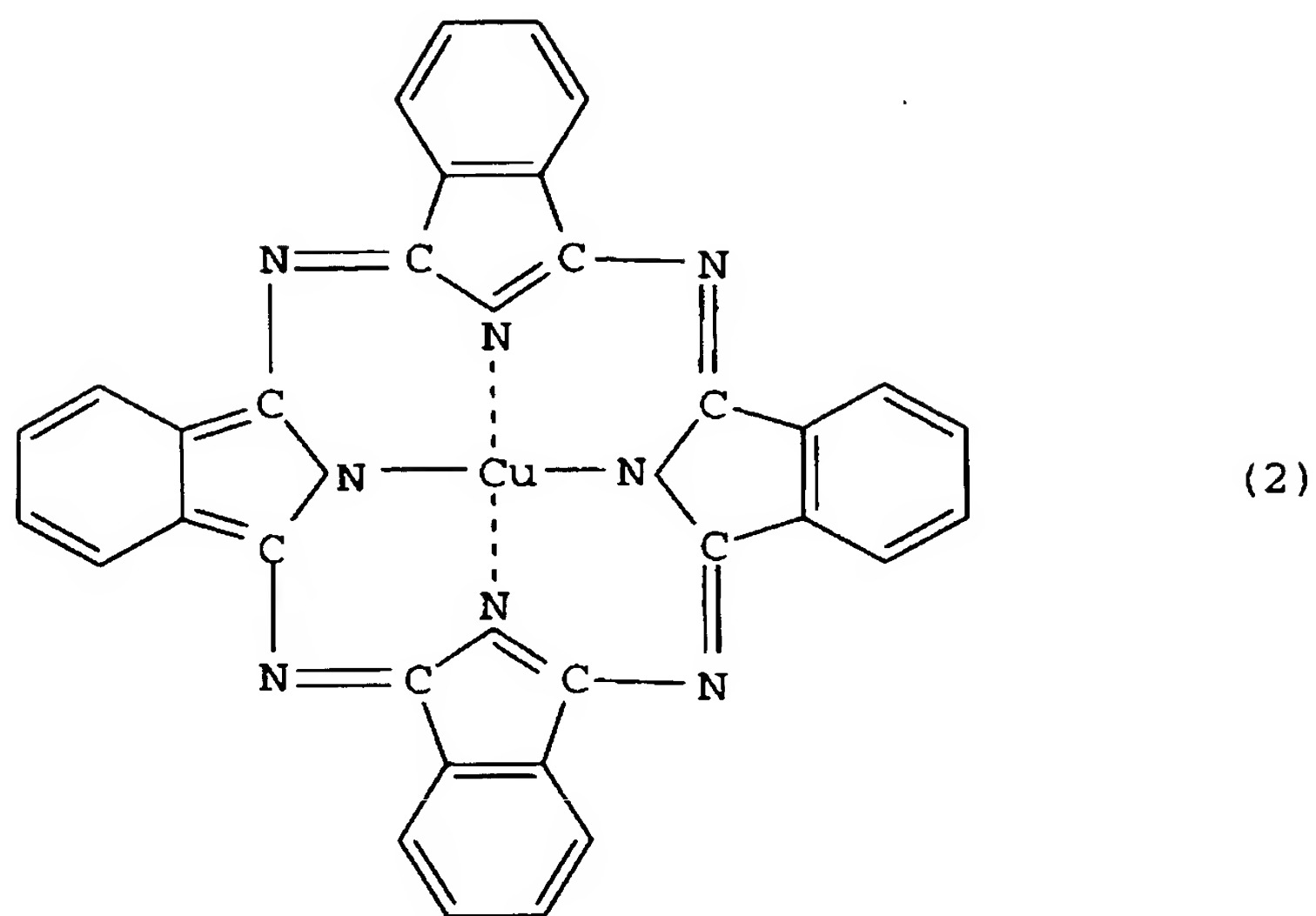
本発明のインクセット (特には、インクジェット記録用インクセット) が、2 種のブラックインク組成物を含み、カーボンブラック濃度が低く、薄いブラックインク組成物におけるカーボンブラック含有量が、前記薄いブラックインク組成物の全重量に対して、例えば、0.01～1 重量%であり、カーボンブラック濃度が高く、濃いブラックインク組成物におけるカーボンブラック含有量が、前記濃いブラックインク組成物の全重量に対して、例えば、1～10 重量%である場合について、前記の手順によって、適切な補色用着色剤を具体的に探索したところ、薄いブラックインク組成物に、一般式 (1) :

【化 5】



(式中、 p は 0～3 の整数である) で表される顔料を補色用着色剤として添加し、濃いブラックインク組成物には、一般式 (2) :

【化6】



で表される顔料を補色用着色剤として添加すると、中間階調での帯色性が適切に修正され、理想的な無彩色に近い色相を得ることができることが分かった。

【0023】

前記式(1)で表される顔料の内、 $p = 0$ の場合の化合物は、カラーインデックス・ピグメントブルー60 (C. I. PB60) として知られている。また、前記式(2)で表される顔料は、フタロシアニンブルー顔料であり、カラーインデックス・ピグメントブルー15:3又はカラーインデックス・ピグメントブルー15:4などとして知られている。

【0024】

カーボンブラック含有量0.01～1重量%の前記薄いブラックインク組成物における前記一般式(1)で表される顔料の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば、前記薄いブラックインク組成物の全重量に対して、0.01～0.5重量%の量であることが好ましい。また、カーボンブラック含有量1～10重量%の前記濃いブラックインク組成物における前記一般式(2)で表される顔料の含有量も、特に限定されるものではないが、例えば、前記濃いブラックインク組成物の全重量に対して、0.1～5重量%の量であることが好ましい。

【0025】

更に、本発明のインクセット（特には、インクジェット記録用インクセット）が、3種のブラックインク組成物を含み、カーボンブラック濃度が最も低く、薄いブラックインク組成物におけるカーボンブラック含有量が、前記薄いブラックインク組成物の全重量に対して、例えば、0.01～0.4重量%であり、カーボンブラック濃度が中間の中間階調用ブラックインク組成物におけるカーボンブラック含有量が、前記中間階調用ブラックインク組成物の全重量に対して、例えば、0.4～1.5重量%であり、カーボンブラック濃度が最も高く、濃いブラックインク組成物におけるカーボンブラック含有量が、前記濃いブラックインク組成物の全重量に対して、例えば、1.5～10重量%である場合について、前記の手順によって、適切な補色用着色剤を具体的に探索したところ、薄いブラックインク組成物には、前記一般式（1）で表される顔料を添加し、濃いブラックインク組成物には、前記一般式（2）で表される顔料を添加すると、中間階調での帯色性が適切に修正され、理想的な無彩色に近い色相を得ることができることも分かった。

【0026】

前記の3種のブラックインク組成物を含むインクセットにおいて、カーボンブラック含有量0.01～0.4重量%の前記薄いブラックインク組成物における前記一般式（1）で表される顔料の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば、前記薄いブラックインク組成物の全重量に対して、0.01～0.3重量%の量であることが好ましい。また、カーボンブラック含有量1.5～10重量%の前記濃いブラックインク組成物における前記一般式（2）で表される顔料の含有量も、特に限定されるものではないが、例えば、前記濃いブラックインク組成物の全重量に対して、0.1～5重量%の量であることが好ましい。

【0027】

なお、中間階調用ブラックインク組成物に対しては、そのカーボンブラック含有量に応じて、前記一般式（1）で表される顔料又は前記一般式（2）で表される顔料を適宜選択して添加するのが好ましいことも分かった。すなわち、カーボンブラック含有量が0.4～1重量%の中間階調用ブラックインク組成物には、前記一般式（1）で表される顔料を含有させ、カーボンブラック含有量が1～1

5重量%の中間階調用ブラックインク組成物には、前記一般式(1)で表される顔料及び／又は前記一般式(2)で表される顔料を含有させるのが好ましい。

【0028】

カーボンブラック含有量が0.4～1重量%の前記中間階調用ブラックインク組成物における前記一般式(1)で表される顔料の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば、前記中間階調用ブラックインク組成物の全重量に対して、0.01～0.3重量%の量で含有するのが好ましい。また、カーボンブラック含有量が1～1.5重量%の中間階調用ブラックインク組成物における前記一般式(1)で表される顔料の含有量も、特に限定されるものではないが、例えば、前記中間階調用ブラックインク組成物の全重量に対して、0.01～0.3重量%の量で含有するのが好ましい。更に、カーボンブラック含有量が1～1.5重量%の中間階調用ブラックインク組成物における前記一般式(2)で表される顔料の含有量も、特に限定されるものではないが、例えば、前記中間階調用ブラックインク組成物の全重量に対して、0.1～5重量%の量で含有するのが好ましい。

【0029】

なお、本発明のインクセットに含まれる各ブラックインク組成物に含有されるカーボンブラックと補色用着色剤の量比は特に限定されず、使用する個々のカーボンブラックの帯色性を修正することのできる量で前記補色用着色剤を含有させればよい。具体的に含有量を決定するには、例えば、使用するカーボンブラックと前記補色用着色剤とを特定比率で含有するインク組成物によって形成される記録像について、前記のようなグレースケール軌跡を作成し、帯色性の修正程度を評価し、その帯色性を適切に修正することのできる両者の含有比率を調整する。

また、本発明のインクセットに含まれる各ブラックインク組成物は、着色剤として、カーボンブラックと前記の補色用着色剤以外の着色剤を含まないのが好ましい。

【0030】

本発明のインクセットは、カーボンブラック濃度が異なる少なくとも2種のブ

ラックインク組成物を含む。これらのブラックインク組成物に用いるカーボンブラックとして、例えば、コンタクト法、ファーネスト法、又はサーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。カーボンブラックとしては、具体的には、三菱化学製のNo. 2300, No. 900, MCF88, No. 33, No. 40, No. 45, No. 52, MA7, MA8, MA100, No2200B等; コロンビア社製のRaven5750, Raven5250, Raven5000, Raven3500, Raven1255, Raven700等; キャボット社製のRegal 400R, Regal 330R, Regal 1660R, Mogul L, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400等; デグッサ社製のColor Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, Color Black S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4等を使用することができる。

カーボンブラックの粒径は、特に限定されるものではないが、 $10\mu\text{m}$ 以下が好ましく、更に好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下である。

同じインクセットにおいて、各ブラックインク組成物が含有するカーボンブラックは、それぞれ同じであることも異なることもできる。

【0031】

本発明のインクセットに含まれるブラックインク組成物は、前記の補色用着色剤を含有することを除けば、それ以外の点では、従来公知のブラックインク組成物と同様の配合成分を含むことができ、有機系インク又は好ましくは水系インクとして調製することができる。また、従来公知の各種の記録方法用インクとして利用することができる、好ましくはインクジェット記録用インクとして利用するこ

とができる。

以下に、本発明のインクセットがインクジェット記録用であり、各インク組成物が水系インク組成物である場合について簡単に説明する。

【0032】

インクジェット記録用水系ブラックインク組成物において、カーボンブラック及び前記補色用着色剤は、例えば、分散剤で水性媒体中に分散させた顔料分散液としてインク組成物に添加するのが好ましい。

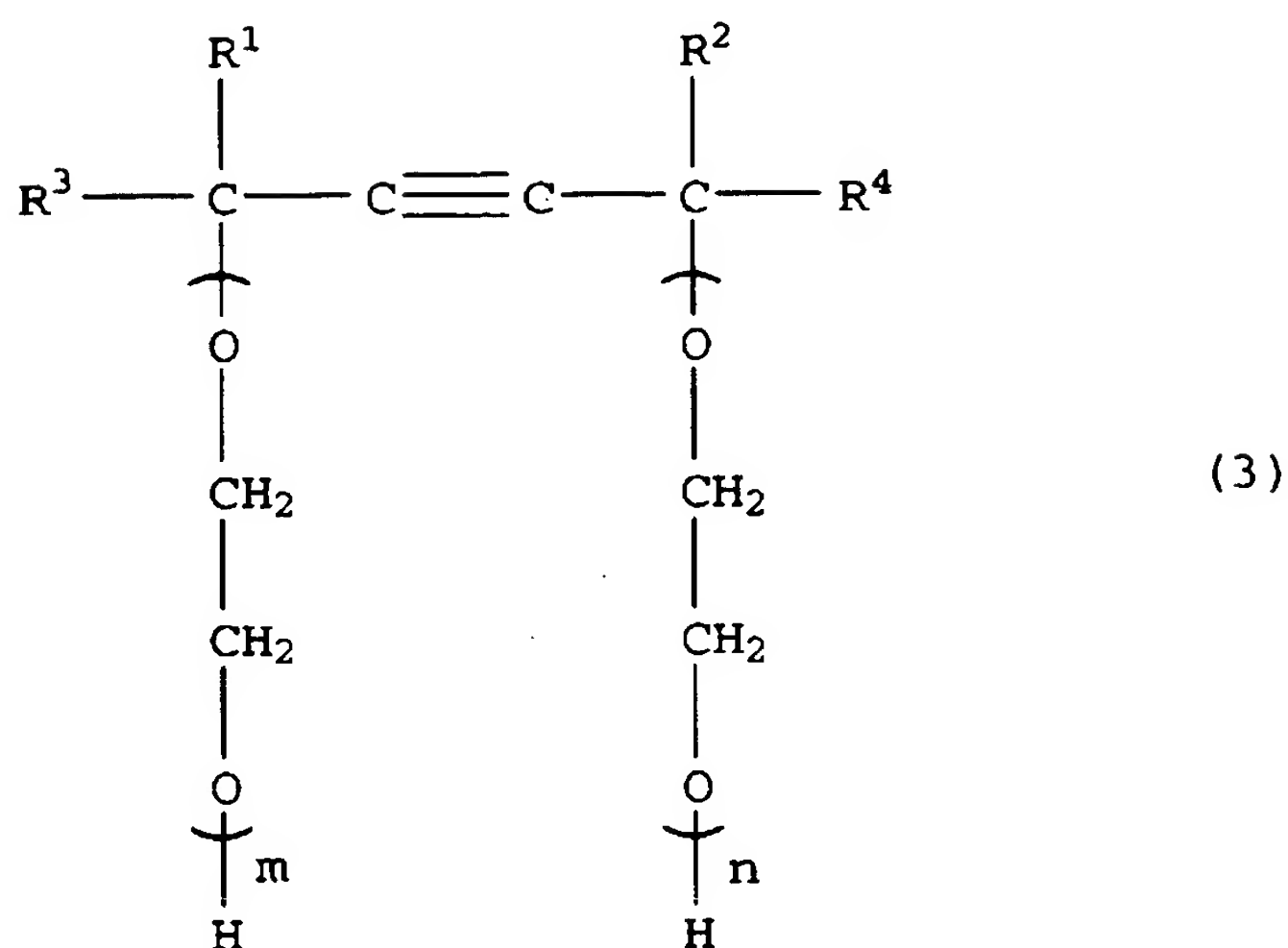
【0033】

本発明のインクセットで用いるインクジェット記録用水系ブラックインク組成物は、更に界面活性剤を含有することができる。界面活性剤の具体例としては、アニオン性界面活性剤（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、又はポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、ノニオン性界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、又はポリオキシエチレンアルキルアミドなど）、両性界面活性剤（例えば、N，N-ジメチル-N-アルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N，N-ジアルキルアミノアルキレンカルボン酸塩、N，N，N-トリアルキル-N-スルホアルキレンアンモニウムベタイン、N，N-ジアルキル-N，N-ビスポリオキシエチレンアンモニウム硫酸エステルベタイン、又は2-アルキル-1-カルボキシメチル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン）等を挙げることができ、これらは単独で又は二種以上を組合せて使用することができる。

【0034】

発明で用いるブラックインク組成物は、アセチレングリコール系界面活性剤を含むのが好ましい。この添加によってインク組成物の記録媒体への浸透性を向上することができ、種々の記録媒体においてにじみの少ない印刷を期待することができる。本発明で用いるブラックインク組成物において用いられるアセチレングリコール系界面活性剤の好ましい具体例としては、一般式（3）：

【化 7】



〔式中、 $0 \leq m + n \leq 50$ であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立してアルキル基、好ましくは炭素数 6 以下のアルキル基である〕で表わされる化合物を挙げることができる。

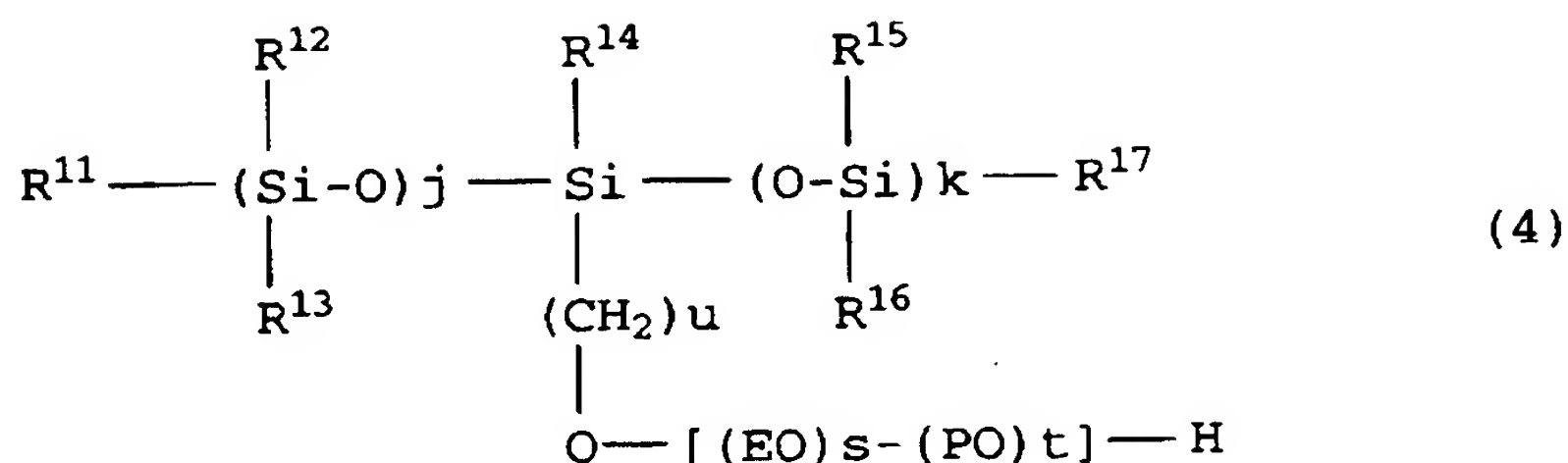
【0035】

前記一般式 (3) で表される化合物の中で、特に好ましくは 2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オールなどを挙げることができる。前記一般式 (2) で表されるアセチレングリコール系界面活性剤として市販品を利用することも可能であり、その具体例としてはサーフィノール 104、82、465、485、又は TG (いずれも Air Products and Chemicals, Inc. より入手可能)、オルフィン STG、オルフィン E1010 (いずれも日信化学社製の商品名) を挙げることができる。

【0036】

本発明で用いるブラックインク組成物は、一般式 (4) :

【化 8】



(式中、 $R^{11} \sim R^{17}$ は、独立して、 C_{1-6} アルキル基を表し、 j 及び k は、独立して、1以上の整数を表し、 EO はエチレンオキシ基を表し、 PO はプロピレンオキシ基を表し、 s 及び t は0以上の整数を表すが、但し $s + t$ は1以上の整数を表し、 EO 及び PO は、 $[]$ 内においてその順序は問わず、ランダムであってもブロックであってもよい)

で表されるシリコーン系界面活性剤を含むのが好ましい。この添加によってインク組成物の記録媒体への浸透性を向上することができる。

【0037】

前記一般式(4)で表されるシリコーン系界面活性剤において好ましい化合物は、前記一般式(4)において、 $R^{11} \sim R^{17}$ が、独立して、 C_{1-6} アルキル基、より好ましくはメチル基であり、 j 及び k が、独立して、1以上の整数、より好ましくは1～2であり、 s 及び t は0以上の整数を表すが、但し $s + t$ が1以上の整数、より好ましくは $s + t$ は2～4である化合物である。

【0038】

前記一般式(4)で表されるシリコーン系界面活性剤において特に好ましい化合物は、前記式(4)において、 j 及び k が同じ数であり、しかも1～3、特に1又は2である化合物であり、更に好ましい前記一般式(4)で表される化合物は、 $R^{11} \sim R^{17}$ が全てメチル基を表し、 j が1を表し、 k が1を表し、 u が1を表し、 s が1以上の整数、特に1～5の整数を表し、 t が0を表す化合物である。

【0039】

前記一般式(4)で表されるシリコーン系界面活性剤の添加量は適宜決定されてよいが、本発明で用いるブラックインク組成物の全重量に対して0.03～3

重量%が好ましく、より好ましくは0.1～2重量%程度であり、更に好ましくは0.3～1重量%程度である。

【0040】

前記一般式(4)で表されるシリコーン系界面活性剤は市販されており、それを利用することが可能である。例えば、ビックケミー・ジャパン株式会社より市販されているシリコーン系界面活性剤BYK-347又はBYK-348が利用可能である。

【0041】

インクジェット記録用水系ブラックインク組成物に含有される界面活性剤量は特に限定されるものではないが、好ましくは0.01～10重量%、より好ましくは0.1～5重量%の範囲である。界面活性剤の含有量が0.01重量%未満になると界面活性効果が十分に得られず、10重量%を超えると結晶の析出、液晶の形成、あるいは顔料の安定性低下などによる吐出不良の原因となる場合が認められる。

本発明において、補色用着色剤は、顔料又は染料であることができる。顔料は、顔料を分散させる分散剤によりインク組成物中に分散されるものである。

本発明の好ましい態様によれば、これらの顔料は、分散剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液としてインク組成物に添加されるのが好ましい。

分散剤としては、慣用の界面活性剤の他、顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤、例えば高分子分散剤を好適に使用することができる。なお、この顔料分散液に含まれる分散剤がインク組成物の分散剤及び界面活性剤としても機能するであろうことは当業者に明らかであろう。

【0042】

より好ましい分散剤としては、高分子分散剤、特に樹脂分散剤を使用することができる。

高分子分散剤の好ましい例としては天然高分子が挙げられる。その具体例としては、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、又はアルブミンなどのタンパク質類、アラビアゴム、又はトラガントゴムなどの天然ゴム類、サボニンなどのグルコシド類、アルギン酸、あるいはアルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸

トリエタノールアミン、又はアルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、又はエチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。

【0043】

また、高分子分散剤の好ましい例としては合成高分子も挙げられる。その具体例としては、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸－アクリルニトリル共重合体、アクリル酸塩－アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル－アクリル酸エステル共重合体、又はアクリル酸－アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン－アクリル酸共重合体、スチレン－メタクリル酸共重合体、スチレン－メタクリル酸－アクリル酸エステル共重合体、スチレン－ α －メチルスチレン－アクリル酸共重合体、又はスチレン－ α －メチルスチレン－アクリル酸－アクリル酸エステル共重合体などのスチレン－アクリル樹脂、スチレン－マレイン酸共重合体、スチレン－無水マレイン酸共重合体、イソブチレン－マレイン酸樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ビニルナフタレン－アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン－マレイン酸共重合体、あるいは、酢酸ビニル－エチレン共重合体、酢酸ビニル－脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル－マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル－クロトン酸共重合体、又は酢酸ビニル－アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体及びそれらの塩が挙げられる。

これらの中でも、スチレン－アクリル酸共重合体、スチレン－メタクリル酸共重合体、アクリル酸－アクリル酸エステル共重合体、及びスチレン－無水マレイン酸共重合体が該分散剤として好ましい。

【0044】

また、樹脂分散剤としては、市販のものを使用することができ、その具体例としては、ジョンソンポリマー株式会社製、ジョンクリル 68（分子量 10000、酸価 195）、ジョンクリル 61J（分子量 10000、酸価 195）、ジョンクリル 680（分子量 3900、酸価 215）、ジョンクリル 682（分子量 1600、酸価 235）、ジョンクリル 550（分子量 7500、酸価 200）、ジョンクリル 555（分子量 5000、酸価 200）、ジョンクリル 586（

分子量 3100、酸価 105)、ジョンクリル 683 (分子量 7300、酸価 150)、ジョンクリル B-36 (分子量 6800、酸価 250) 等が挙げられる。

【0045】

本発明のインクジェット記録用インクセットに含まれる水系ブラックインク組成物は、湿潤剤、乾燥速度調整剤、及び／又は安定化剤として、水溶性有機溶媒を含有することができる。各インク組成物に添加される水溶性有機溶媒の含有量は、インク組成物の全重量に対して、好ましくは 0.5～40 重量％程度であり、より好ましくは 2～30 重量％である。

前記の水溶性有機溶媒としては、通常の水溶性顔料インク組成物に配合される水溶性有機溶媒を用いることができ、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、若しくはトリメチロールプロパンなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、若しくはトリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；あるいは、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、又はトリエタノールアミンを挙げることができる。

【0046】

また、本発明のインクジェット記録用インクセットに含まれるブラックインク組成物は、防腐剤、金属イオン捕獲剤、及び／又は防錆剤を更に含有するのが好ましい。ここで、防腐剤は、アルキルイソチアゾロン、クロルアルキルイソチアゾロン、ベンズイソチアゾロン、ブロモニトロアルコール、オキサゾリジン系化合物、及びクロルキシレノールからなる群から選択された 1 種以上の化合物が好

ましく、金属イオン捕獲剤は、エチレンジアミン四酢酸塩が好ましく、防錆剤は、ジシクロヘキシルアンモニウムニترات及び／又はベンゾトリアゾールが好ましく用いられる。

【0047】

また、本発明のインクジェット記録用インクセットに含まれるブラックインク組成物は、保存安定性の確保、目詰まり防止、吐出安定性の確保、放置安定性の確保の目的で、湿潤剤、保湿剤、溶解助剤、浸透制御剤、粘度調整剤、pH調整剤、溶解助剤、酸化防止剤、防黴剤、腐食防止剤、その他の種々の添加剤を添加することができる。

その他、インク成分の溶解性を向上させ、更に記録媒体、例えば、紙に対する浸透性を向上させ、あるいはノズルの目詰まりを防止する成分として、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、又はイソプロパノールなどの炭素数1～4のアルキルアルコール類、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、スルホランなどを挙げることができ、これらを適宜選択して使用することができる。

【0048】

また、pH調整剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、モルホリンなどのアミン類及びそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機水酸化物、水酸化アンモニウム、4級アンモニウム塩（テトラメチルアンモニウムなど）、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩類、その他、燐酸塩などを挙げるができる。

その他の添加剤として、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチルビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット類など、L-アスコルビン酸及びその塩、市販の酸化防止剤、紫外線吸収剤なども用いることができる。

【0049】

また、本発明のインクジェット記録用インクセットに含まれるブラックインク

組成物は、表面張力が 45 mN/m 以下であることが好ましく、更に好ましくは、 $25 \sim 45 \text{ mN/m}$ の範囲である。表面張力が 45 mN/m を越えると、印字の乾燥性が悪くなり、滲みが発生しやすくなり、カラーブリードが発生する等のため、良好な印刷画像が得られにくい。また、表面張力が 25 mN/m 未満では、プリンタヘッドのノズル周囲が濡れやすくなるためにインク滴の飛行曲がりが発生する等、吐出安定性に問題が生じ易い。上記表面張力は、通常に用いられる表面張力計によって測定することができる。

インクの表面張力は、インクを構成する各成分の種類や組成比などを調整することにより上記範囲内とすることができる。

本発明のインクジェット記録用インクセットに含まれるブラックインク組成物は、通常の方法で調製することができる。

本発明のインクセットは、モノクロ記録用のインクセット又はカラー記録用のインクセットであることができる。

【0050】

本発明のモノクロ記録用インクセットは、カーボンブラック濃度がそれぞれ異なる複数（少なくとも2種）のブラックインク組成物を含み、更に、各ブラックインク組成物が前記補色用着色剤を含む。例えば、ブラックインク組成物が2種の場合は、ブラックインクとライトブラックインクとを含み、各ブラックインクに異なる補色用着色剤を含む。

【0051】

また、本発明のカラー記録用インクセットを構成するインク組成物の種類や数は、本発明による複数のブラックインク組成物をインクセット構成員として含む限り特に限定されるものではないが、典型的な本発明によるインクセットとしては、例えば、イエロー、シアン、マゼンタ、ライトブラック、及びブラックの5色のインクセット；イエロー、シアン、マゼンタ、ライトブラック、ブラック、ライトシアン、及びライトマゼンタの7色のインクセット；イエロー、シアン、マゼンタ、ライトブラック、ブラック、ライトシアン、ライトマゼンタ、及びダークイエローの8色のインクセット；イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、ライトブラック、ライトマゼンタ、及びライトシアンの7色のインクセット；イ

イエロー、シアン、マゼンタ、ライトブラック、ブラック、レッド、グリーン、及びブルーの 8 色のインクセット；イエロー、シアン、マゼンタ、ライトブラック、ブラック、オレンジ、グリーン、及びブルーの 8 色のインクセット；並びにイエロー、マゼンタ、シアン、ライトブラック、ブラック、オレンジ、グリーン、及びバイオレットの 8 色のインクセット；あるいは、前記の各インクセットに更に中間階調用ブラックを含むインクセット；を挙げることができる。

【 0 0 5 2 】

なお、本明細書において「ライトブラック」インク組成物とは、シャドー部等の暗色に対する色再現性の向上及びグレーの階調性を向上させ、粒状性の低下を目的に、ブラックインク組成物の顔料（すなわち、カーボンブラック）濃度を低くしたものである。また、「ライトマゼンタ」及び「ライトシアン」の各インク組成物とは、一般的には、濃度変調による印刷画像の画質向上を目的に、それぞれマゼンタインク組成物、及びシアンインク組成物の色材濃度を低くしたインク組成物である。また、「ダークイエロー」のインク組成物とは、シャドー部等の暗色に対する色再現性を向上させる目的で、イエローインク組成物よりも明度・彩度の低い色材（顔料）を用いたイエローインク組成物である。そして、「レッド」、「オレンジ」、「グリーン」、「ブルー」、及び「バイオレット」の各インク組成物は、色再現範囲を向上させるために、イエロー、マゼンタ、シアンの中間色を構成する要素として使用されるインク組成物である。

【 0 0 5 3 】

本発明のインクセットは、ブラックインク組成物がカーボンブラックと前記補色用着色剤とを含有することを除けば、それ以外の点では、従来公知のインクセットと同様に構成することができ、従来公知の各種の記録方法用インクとして利用することができる。好ましいインクセットは、水系であり、特にインクジェット記録用インクセットである。

また、本発明の記録方法は、インク組成物の液滴を吐出して、前記液滴を記録媒体に付着させて印刷を行う記録方法であって、本発明のインクセットを用いる。ここで、記録方法は、本発明のインクセットが収容されたインクカートリッジ（各ブラックインク組成物が個別に収容されたインクカートリッジ）を公知のイ

ンクジェット記録装置に搭載させて、記録媒体に対して印刷することにより、好適に行うことができる。

ここで、インクジェット記録装置としては、電気信号に基づいて振動可能な電歪素子が搭載されるとともに、前記電歪素子の振動によって、本発明に係るインクセットが含むインクを吐出することができるように構成されたインクジェット記録装置が好ましい。

また、インクセットを収容するインクカートリッジ（収容ケース）としては、公知のものを好適に使用することができる。

また、本発明の記録物は、本発明の記録方法によって印刷されるので、カーボンブラックの帯色性を修正することができ、色味が良好である。

【0054】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【比較例 1 及び 2】

（1）ブラックインク組成物の調製

以下の表 1 に記載の 4 種のブラックインク組成物に関して、各配合成分を混合し、サンドミル（安川製作所製）中でガラスビーズ〔直径＝1.7 mm；混合物の 1.5 倍量（重量）〕とともに 2 時間分散させ、濃いブラックインク組成物 A 1 及び B 1、並びに薄いブラックインク組成物 A 2 及び B 2 を得た。水溶性樹脂としてはスチレン-アクリル酸共重合体（分子量＝15000；酸価＝100）を用いた。

【0055】

【表1】

	ブラックインク組成物（重量%）			
	A 1	A 2	B 1	B 2
カーボンブラック	2. 5 0	0. 6 5	2. 8 0	0. 8 5
水溶性樹脂（分散剤）	1. 2 5	0. 3 3	1. 4 0	0. 4 3
グリセリン	2 0	1 8	1 8	1 8
糖、HS500（林原商事）	3	1 0	4	1 0
2-ピロリドン	2	2	2	2
トリエタノールアミン	0. 9	0. 9	0. 9	0. 9
1, 2-ヘキサンジオール	5	5	5	5. 2
サーフィノール465	1	1	—	—
BYK348	—	—	0. 5	0. 5
プロキセルGXL	0. 3	0. 3	0. 3	0. 3
EDTA	0. 0 2	0. 0 2	0. 0 2	0. 0 2
純水	残量	残量	残量	残量

【0056】

(2) グレースケールの出力

前項(1)で調製した濃いブラックインク組成物A1又は薄いブラックインク組成物A2（インクセットA；比較例1）をインクジェットプリンタ（MC2000C；セイコーエプソン株式会社製）の専用カートリッジのブラックインク室に充填し、専用記録媒体（MC写真用紙；セイコーエプソン株式会社製）に吐出し、それぞれ白から黒へのグレーの階調パターン（グレースケール）を、階調を17等分に分割して出力した。出力は各インクの吐出量を分配して行った。出力されたパターンは分光光度計（GRETAG SPM；GRETAG社製）を用いて測定し、CIEで規定されている色差表示法のL*a*b*表色系の座標を求めた。その際の条件は、光源D50、光源フィルタなしで、白色標準は絶対白とし、視野角は2°とした。

結果を、図4の曲線a1（濃いブラックインク組成物A1）及び曲線a2（薄いブラックインク組成物A2）に示す。

【0057】

また、図4の曲線a1と曲線a2とにおいて、単位面積あたりのカーボンブラック担持量が同量になる点を3箇所示す。すなわち、曲線a1上の点s1と曲線a2上の点s2とは、単位面積あたりのカーボンブラック担持量が同量であり、同様に、曲線a1上の点t1と曲線a2上の点t2、及び曲線a1上の点u1と曲線a2上の点u2とは、それぞれ単位面積あたりのカーボンブラック担持量が同量である。これらの各点間距離 (ΔC^*) を式(5)：

【数1】

$$\Delta C^* = (\sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}) \quad (5)$$

によって計算した。なお、 Δa^* は、各点間の a^* 値の差であり、 Δb^* は、各点間の b^* 値の差である。結果は以下の通りであった。

s1 - s2 間距離 = 8.9 :

t1 - t2 間距離 = 5.8 :

u1 - u2 間距離 = 0.98。

【0058】

同様に、前項(1)で調製した濃いブラックインク組成物B1又は薄いブラックインク組成物B2 (インクセットB；比較例2)をインクジェットプリンタ (MC2000C；セイコーエプソン株式会社製)の専用カートリッジのブラックインク室に充填し、専用記録媒体 (光沢フィルム；セイコーエプソン株式会社製)に吐出し、白から黒へのグレースケールの階調パターン (グレースケール)を、階調を17等分に分割して出力した。出力は各インクの吐出量を分配して行った。出力されたパターンを測色し、 a^* 、 b^* 座標をプロットした。濃いブラックインク組成物B1からは、図4の曲線a1と同様のグレースケール軌跡が得られ、薄いブラックインク組成物B2からは、図4の曲線a2と同様のグレースケール軌跡が得られた。

【0059】

図4から明らかなおとおり、補色用着色剤を添加しない場合には、濃いブラックインク組成物及び薄いブラックインク組成物のそれぞれから得られるグレースケール軌跡は、原点から乖離し、帯色性を示す。

【0060】

【実施例 1 及び 2】

(1) ブラックインク組成物の調製

以下の表 2 に記載の 5 種のブラックインク組成物に関して、各配合成分を混合し、サンドミル（安川製作所製）中でガラスビーズ〔直径＝1.7 mm；混合物の 1.5 倍量（重量）〕とともに 2 時間分散させ、2 種のインクセットを得た。すなわち、インクセット X（実施例 1）は、濃いブラックインク組成物 X 1 と薄いブラックインク組成物 X 2 とからなり、インクセット Y（実施例 2）は、濃いブラックインク組成物 Y 1 と、中間階調用ブラックインク組成物 Y 2 と、薄いブラックインク組成物 Y 3 とからなる。水溶性樹脂としてはスチレン-アクリル酸共重合体（分子量＝15000；酸価＝100）を用いた。

【0061】

【表 2】

	ブラックインク組成物（重量％）				
	X 1	X 2	Y 1	Y 2	Y 3
カーボンブラック	2.4	0.60	2.5	0.75	0.20
ピグメントブルー 15 : 3	0.25	—	0.25	—	—
ピグメントブルー 60	—	0.20	—	0.22	0.10
水溶性樹脂（分散剤）	1.3	0.4	1.3	0.5	0.15
糖、HS500（林原商事）	4	4	4	4	4
グリセリン	20	19	20	19	21
エチレングリコール	—	9	—	9	9
2-ピロリドン	2	5	2	5	5
トリエタノールアミン	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	—	—	—	—	—
1,2-ヘキサジオール	5	5	5	5	5
サーフィノール 465	1	1	—	—	—
BYK348	—	—	0.5	0.5	0.5
プロキセル GXL	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
EDTA	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
純水	残量	残量	残量	残量	残量

【0062】

(2) グレースケールの出力 (インクセット X; 実施例 1)

濃いブラックインク組成物 X 1 及び薄いブラックインク組成物 X 2 からインクセット X (実施例 1) を構成し、インクジェットプリンタ (MC 2000C; セイコーエプソン株式会社製) の専用カートリッジに、次のように充填した。

(イ) MC 2000C のインクカートリッジのブラックインク室に濃ブラックインク組成物 X 1 を充填した。

(ロ) MC 2000C のインクカートリッジのシアンインク室に薄いブラックインク組成物 X 2 を充填した。

専用記録媒体 (MC 写真用紙; セイコーエプソン株式会社製) に吐出し、それぞれ白から黒へのグレーの階調パターン (グレースケール) を、階調を 17 等分に分割して出力した。出力は各インクの吐出量を分配して行った。出力されたパターンは分光光度計 (GRETAG SPM; GRETAG 社製) を用いて測定し、CIE で規定されている色差表示法の $L^*a^*b^*$ 表色系の座標を求めた。その際の条件は、光源 D50、光源フィルタなしで、白色標準は絶対白とし、視野角は 2° とした。

結果を、図 5 の曲線 x 1 (濃いブラックインク組成物 X 1) 及び曲線 x 2 (薄いブラックインク組成物 X 2) に示す。

【0063】

(3) グレースケールの出力 (インクセット Y; 実施例 2)

濃いブラックインク組成物 Y 1、中間階调用ブラックインク組成物 Y 2、及び薄いブラックインク組成物 Y 3 からインクセット Y (実施例 2) を構成し、インクジェットプリンタ (MC 2000C; セイコーエプソン株式会社製) の専用カートリッジに、次のように充填した。

(イ) MC 2000C のインクカートリッジのブラックインク室に濃いブラックインク組成物 Y 1 を充填した。

(ロ) MC 2000C のインクカートリッジのシアンインク室に中間階调用ブラックインク組成物 Y 2 を充填した。

(ハ) MC 2000C のインクカートリッジのマゼンタインク室に薄いブラックインク組成物 Y 3 を充填した。

専用記録媒体（MC写真用紙；セイコーエプソン株式会社製）に吐出し、それぞれ白から黒へのグレーの階調パターン（グレースケール）を、階調を17等分に分割して出力した。出力は各インクの吐出量を分配して行った。出力されたパターンは分光光度計（GRETAG SPM；GRETAG社製）を用いて測定し、CIEで規定されている色差表示法の $L^*a^*b^*$ 表色系の座標を求めた。その際の条件は、光源D50、光源フィルタなしで、白色標準は絶対白とし、視野角は 2° とした。

結果を、図6の曲線y1（濃いブラックインク組成物Y1）、曲線y2（中間階调用ブラックインク組成物Y2）、及び曲線y3（薄いブラックインク組成物Y3）に示す。

【0064】

【発明の効果】

本発明によれば、濃いブラックインクと薄いブラックインクとを併用するインクセットにおいて、それらの帯赤色性及び帯黄色性を同時に適切に修正することのできるインクセットが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

CIEで規定されている色差表示法の $L^*a^*b^*$ 表色系の a^* 、 b^* 座標にプロットしたグレースケール軌跡を模式的に示す説明図である。

【図2】

薄いブラックインク〔図2（1）〕又は濃いブラックインク〔図2（2）〕を用いて、同じ灰色を表現するのに必要な量のカーボンブラックが、記録媒体表面の単位面積あたりに付着するようにデューティーを調節してインク液滴を吐出させる状態を模式的に示す説明図である。

【図3】

CIEで規定されている色差表示法の $L^*a^*b^*$ 表色系の a^* 、 b^* 座標にプロットした濃いブラックインクのグレースケール軌跡に、薄いブラックインクの仮想グレースケール軌跡が重なることを模式的に示す説明図である。

【図4】

比較例 1 にて作成した濃いブラックインクと薄いブラックインクの実際のグレースケール軌跡を a^* , b^* 座標に示すグラフである。

【図 5】

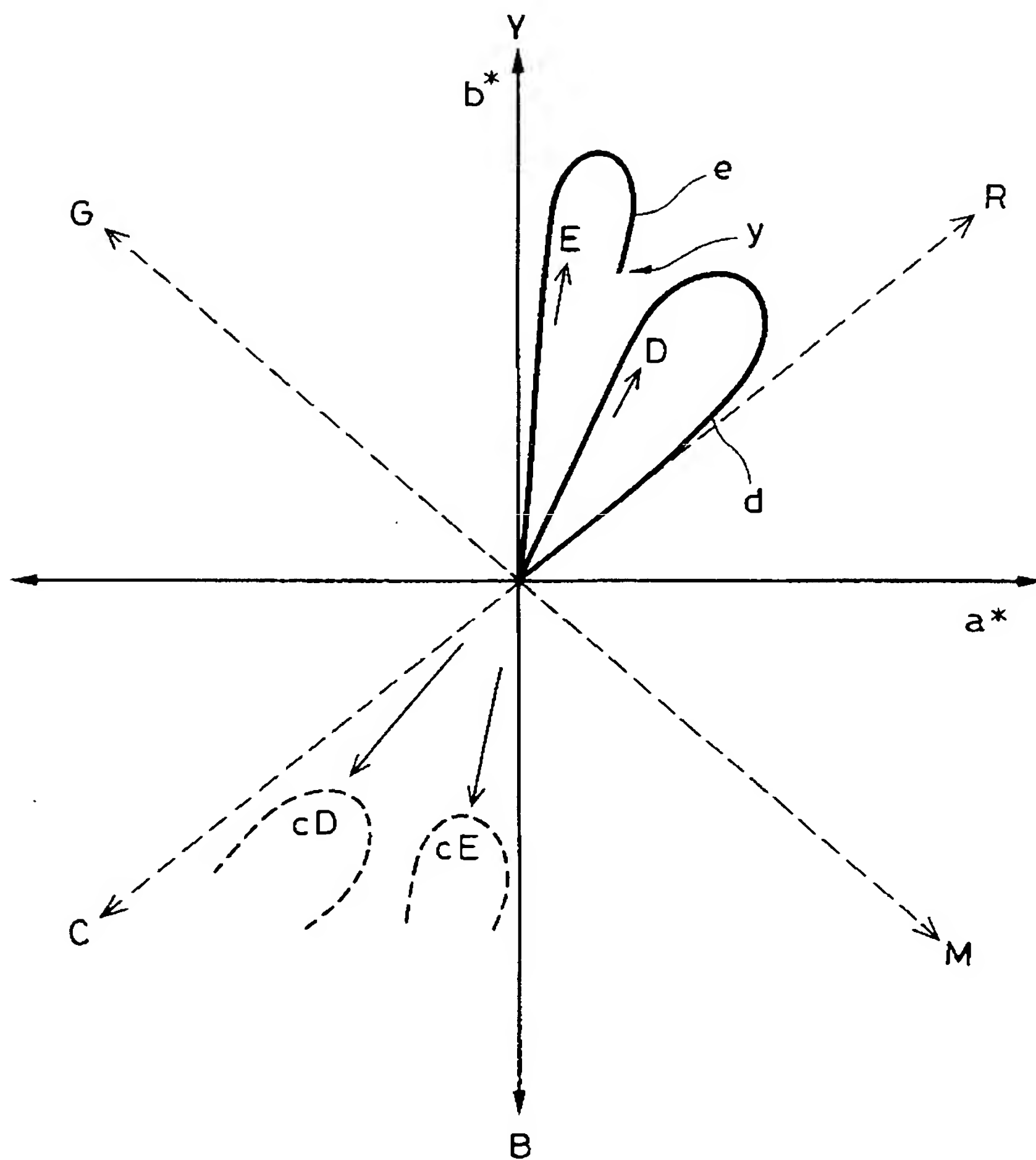
実施例 1 にて作成した濃いブラックインクと薄いブラックインクの実際のグレースケール軌跡を a^* , b^* 座標に示すグラフである。

【図 6】

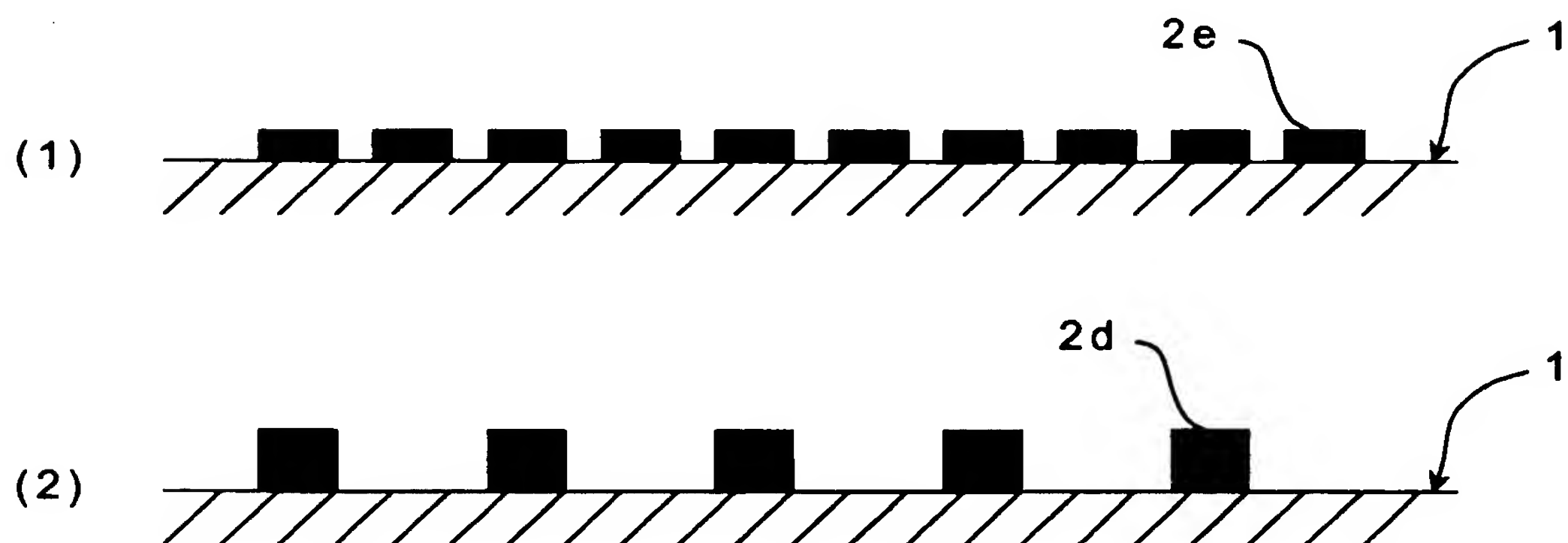
実施例 2 にて作成した濃いブラックインクと、中間階調用ブラックインクと、薄いブラックインクの実際のグレースケール軌跡を a^* , b^* 座標に示すグラフである。

【書類名】 図面

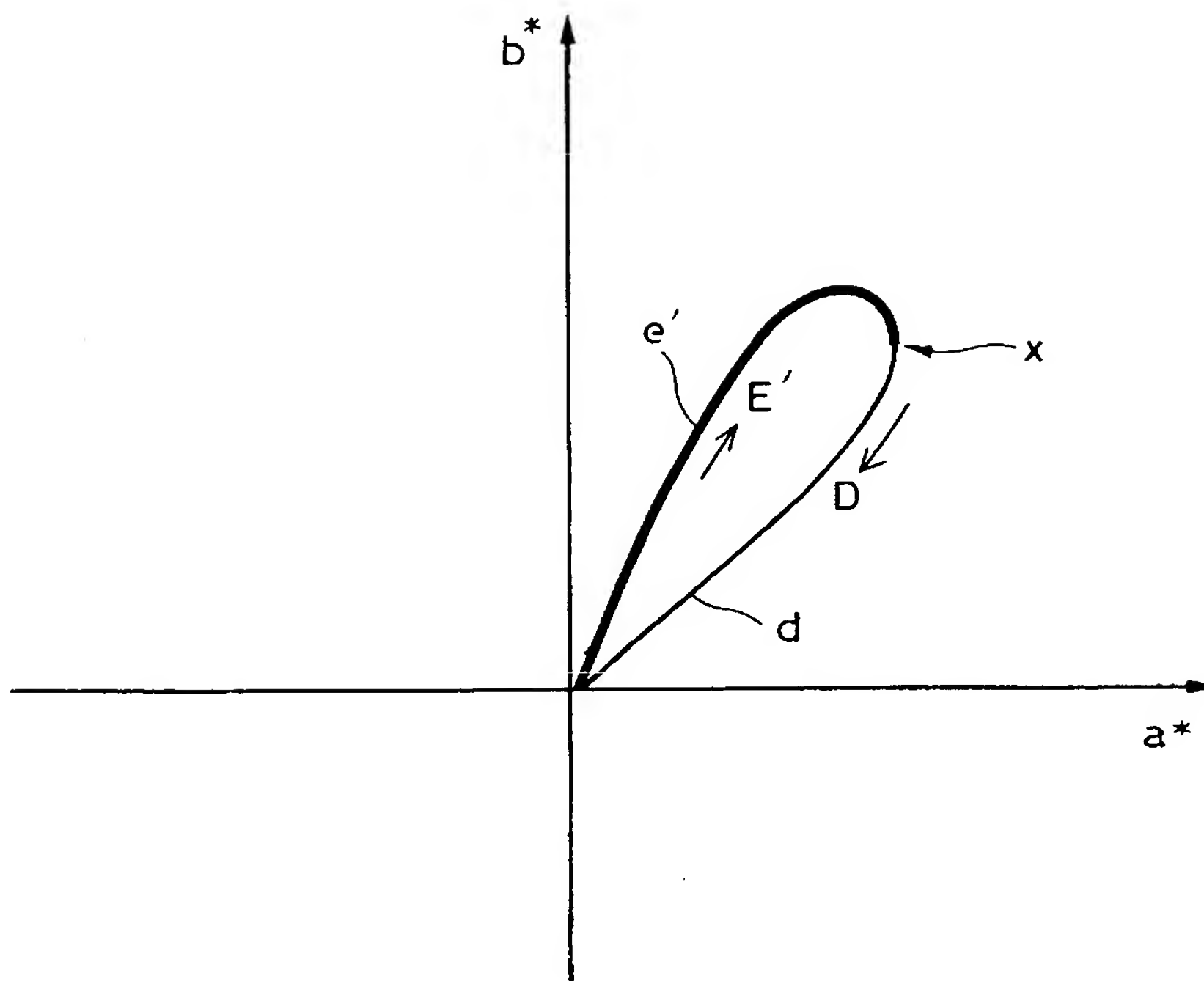
【図 1】



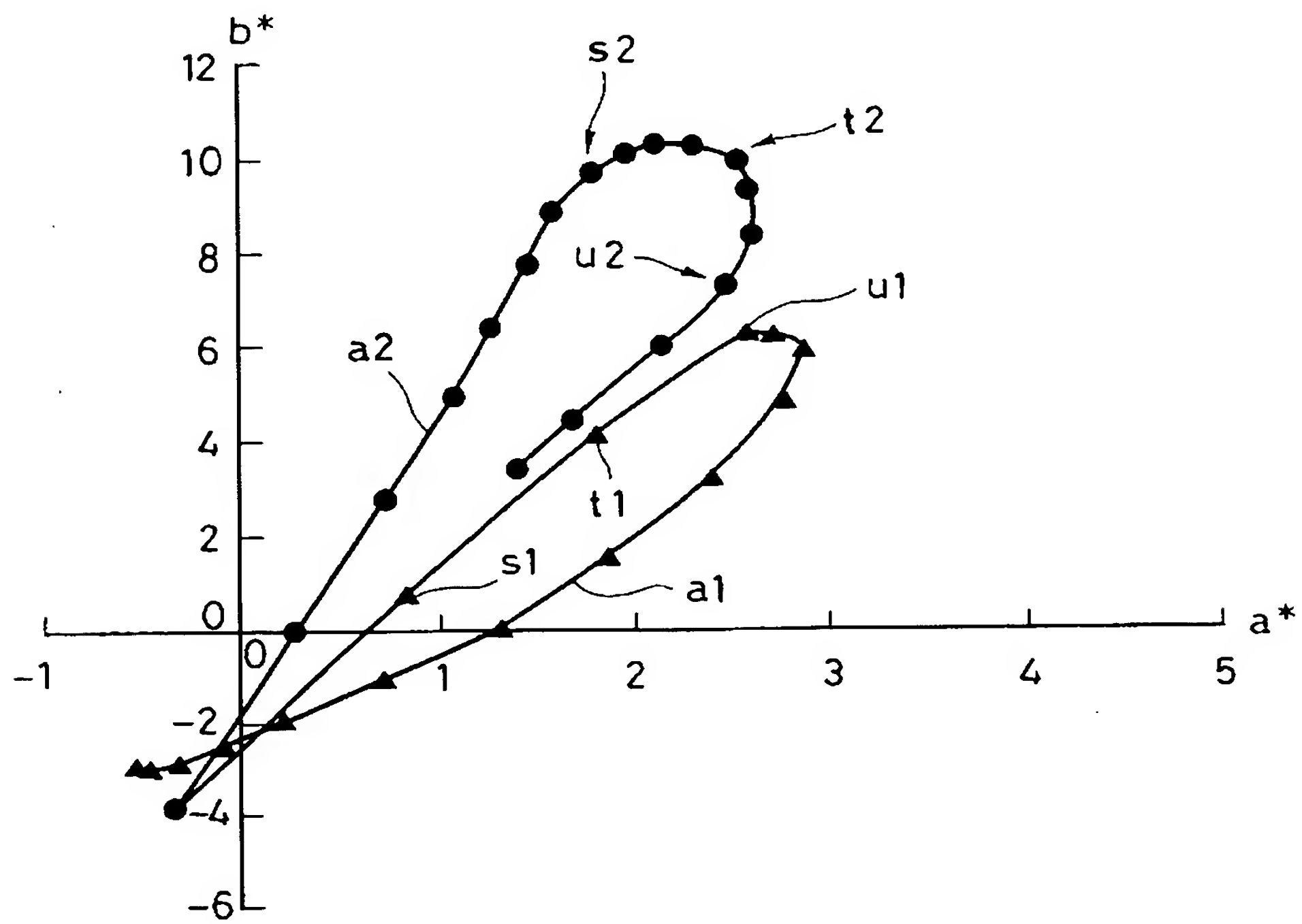
【図 2】



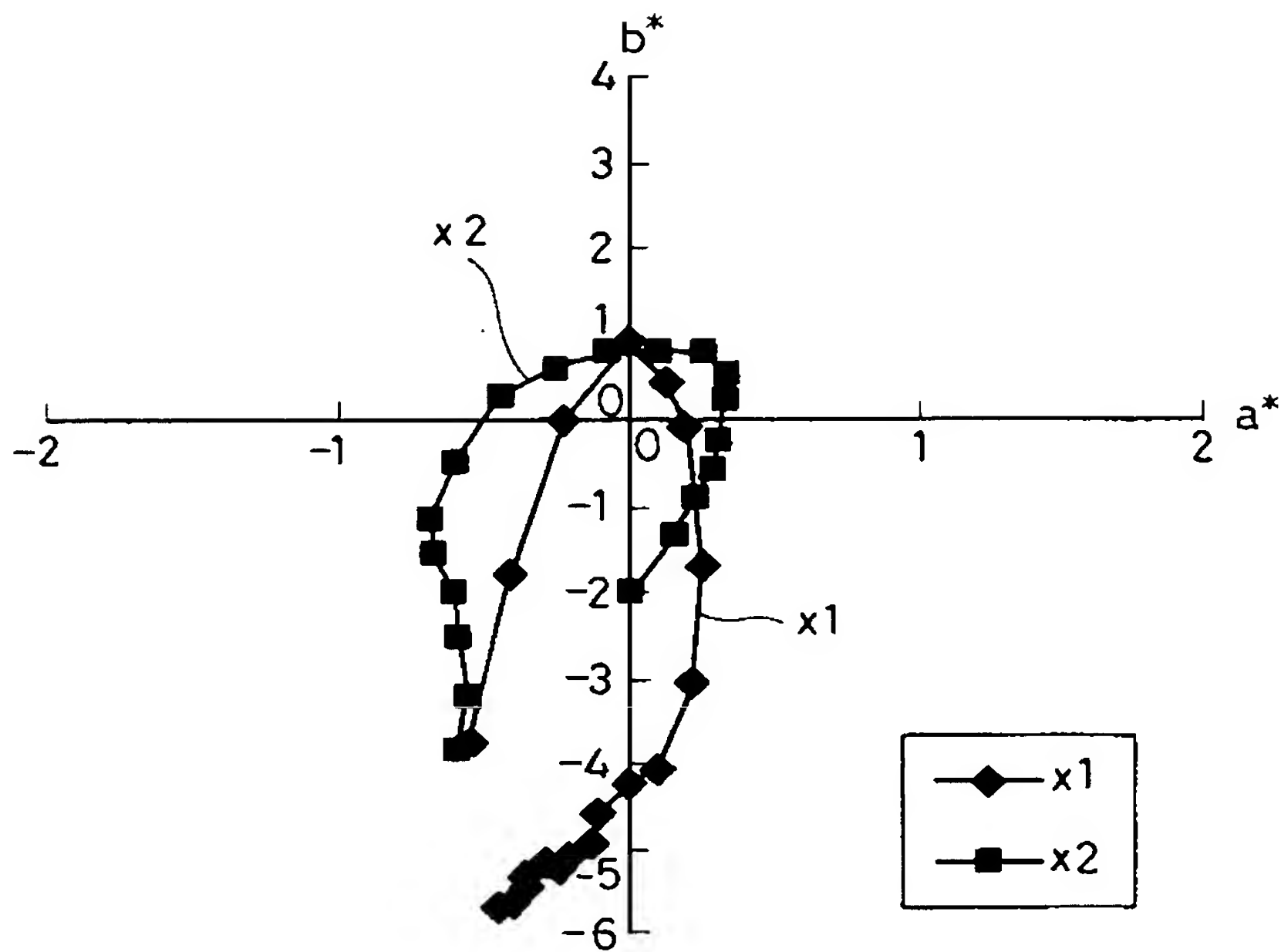
【図 3】



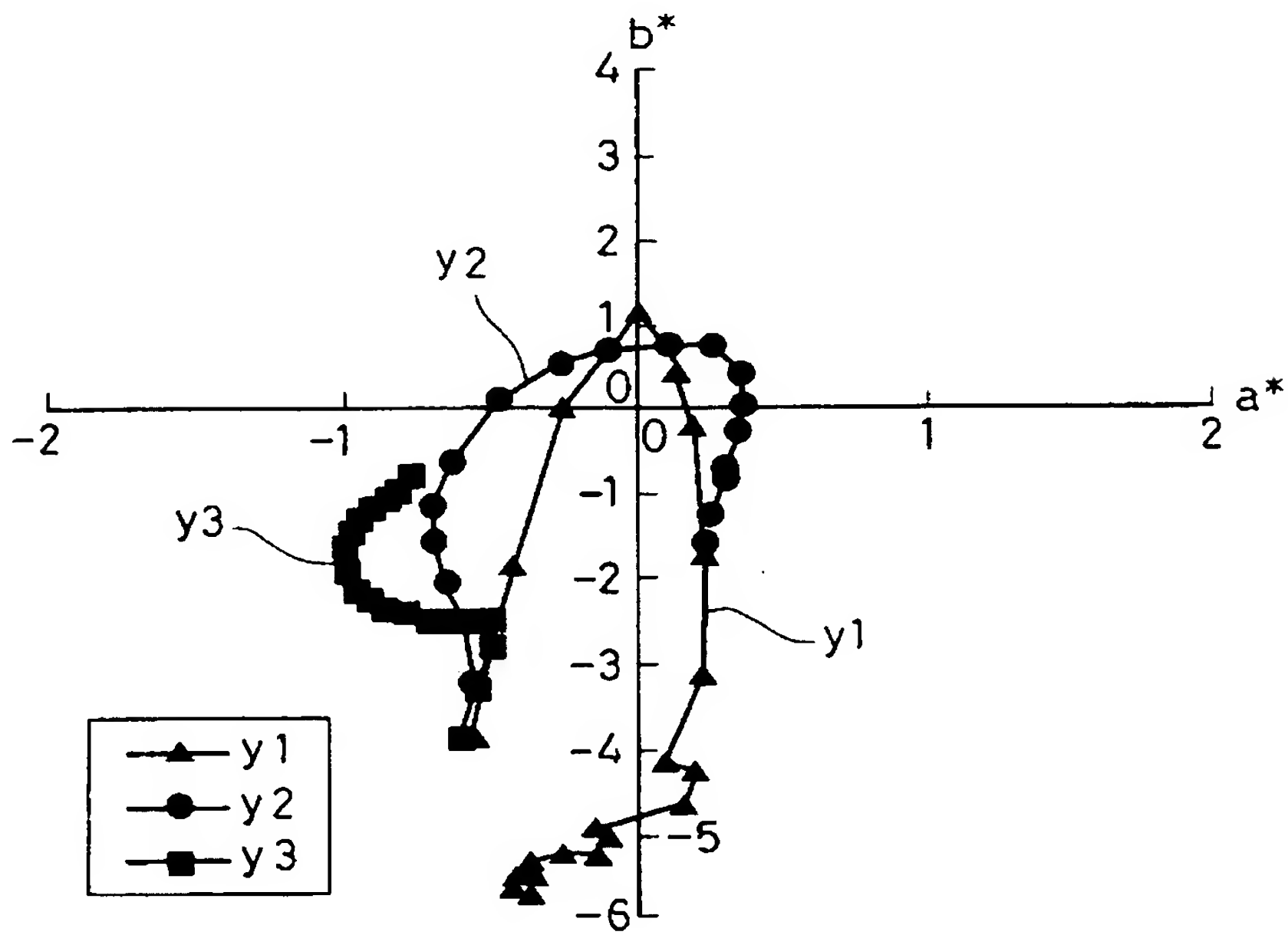
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 濃いブラックインクと薄いブラックインクとを併用するインクセットにおいて、それらの帯赤色性及び帯黄色性を同時に適切に修正することのできるインクセットを提供する。

【解決手段】 インクセットは、少なくとも 2 種のブラックインク組成物を含むインクセットであって、前記のインクセットに含まれる各ブラックインク組成物のカーボンブラック濃度が異なり、前記のインクセットに含まれる各ブラックインク組成物が、カーボンブラックと着色剤とを含有し、更に、前記のインクセットに含まれる少なくとも 2 種のブラックインク組成物の着色剤が異なる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 1 8 8 6 0 0
受付番号	5 0 2 0 0 9 4 5 8 2 4
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 6 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 6月27日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 1 8 8 6 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 3 6 9]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変 更 理 由]

新 規 登 録

住 所

東 京 都 新 宿 区 西 新 宿 2 丁 目 4 番 1 号

氏 名

セ イ コ ー エ プ ソ ン 株 式 会 社